PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-156245

(43)Date of publication of application: 06.06.2000

(51)Int.CI.

H01M 10/40 H01M 4/02 H01M 4/58

(21)Application number: 10-329721

(71)Applicant: JAPAN STORAGE BATTERY CO

LTD

(22)Date of filing:

19.11.1998

(72)Inventor: MARUTA JUNICHI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To maintain the high level of initial discharge capacity and to improve a cycle life characteristic by containing, in an electrolyte, a compound for which the first stage acid dissociation constant(pKa) of itself or its conjugate acid in an aqueous solution is specified.

SOLUTION: In manufacturing this nonaqueous electrolyte battery, a transition metal composite oxide such as nickel oxyhydroxide, lithium cobaltate, lithium nickelate or lithium manganate is used as a positive electrode active material. The battery excellent in a cycle life characteristic can be provided by containing, in an electrolyte, a compound for which the value of the first stage acid dissociation constant(pKa) of itself or its conjugate acid in an aqueous solution is 8.0 or more. Phenol or the like, and ethylamine or the like are offered as an example for the compound for which the value of its first stage acid dissociation constant(pKa) in an aqueous solution is 8.0 or more, and as an example for the compound for which the value of the first stage acid dissociation constant(pKa) of its conjugate acid in an aqueous solution is 8.0 or more, respectively.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-156245 (P2000-156245A)

(43)公開日 平成12年6月6日(2000.6.6)

(51) Int.Cl.7	識別記号	FΙ		テーマコード(参考)
HO1M 10/40		HO1M 10/40	Α	5H029
		·	Z	
4/02		4/02	С	
4/58		4/58	-	

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 6 頁)

AM07 HJ00 HJ02

(21)出願番号 特願平10-329721 (71)出願人 000004282 日本電池株式会社 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地 (72)発明者 丸田 順一 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地 日本電池株式会社内 下ターム(参考) 5H029 AJ05 AK02 AK03 AL12 AM05

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57)【要約】

【課題】 3 V 系非水電解質二次電池用正極活物質の有力な候補としてのオキシ水酸化ニッケルは、初期放電容量は非常に大きいが、サイクル寿命特性が良好でないという欠点を有しており、サイクル寿命性能の向上が望まれていた。

【解決手段】それ自身またはその共役酸の水溶液中における第1段目の酸解離定数 (p K a) の値が8.0以上である化合物 (a) を電解液中に含ませる。

(2)

10

【特許請求の範囲】

【請求項1】それ自身またはその共役酸の、水溶液中における第1段目の酸解離定数 (p K a) の値が8. 0以上である化合物 (a) を、電解質中に含むことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】正極活物質として、オキシ水酸化ニッケル またはオキシ水酸化ニッケルにニッケル以外の金属元素 および/またはカルコゲンを一種以上添加した化合物を 用いたことを特徴とする、請求項1記載の非水電解質電 池。

【請求項3】正極活物質として、化学式 $AxMyO_2$ (ただし、 $0 \le x \le 2$ 、 $0 < y \le 2$ 、AkLi、Na または Li+Na、MkNi、Co、Mn、Ti、Vからなる 群から選らばれる金属)で表される化合物(b)または 化合物(b)にその中に含まれていない金属元素および / またはカルコゲンを一種以上添加した化合物を用いた ことを特徴とする、請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項4】 化合物(a)が、エチルアミン、カテコ ール、oークレゾール、mークレゾール、pークレゾー ル、oークロロフェノール、mークロロフェノール、p ークロロフェノール、ジエチルアミン、シクロヘキシル アミン、ジメチルアミン、トリエチルアミン、トリメチ ルアミン、1ーナフトール、2ーナフトール、mーニト ロフェノール、フェノール、1,4-ブタンジアミン、 ブチルアミン、oーフルオロフェノール、mーフルオロ フェノール、p-フルオロフェノール、1、3-プロパ ンジアミン、oーブロモフェノール、1,6-ヘキサン ジアミン、ヘキシルアミン、ベンジルアミン、メチルア ミン、レソルシノール、アセチルアセトン、2-アミノ エタノール、システアミン、β-アラニンアミド、ウラ シル、エタンチオール、オイゲノール、グアニジン、サ リチルアルデヒド、ジエタノールアミン、4,7-ジチ アー1.10-ジアザデカン、ジベンゾイルメタン、 2, 3-ジメチルカプトプロパノール、スペルミジン、 トリス(ヒドロキシメチル)メチルアミン、ピペリジ ン、ピロガロール、ベンゾイルアセトン、2ーメルカプ トエタノール、モルホリン、アンモニア、ジフェニルグ アニジン、テトラメチルグアニジン、トリエタノールア ミン、トリブチルアミンよりなる群から選ばれる化合物 であることを特徴とする、請求項1、2または3記載の 非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は非水電解質電池に関する。

[0002]

【従来の技術】近年、ポータブル電子機器の発達にともない、高性能電池の開発が望まれている。負極に炭素材料を、正極に層状構造を有する複合酸化物であるコバルト酸リチウムを用いたリチウムイオン電池は、作動電圧 50

が高く、エネルギー密度が高い非水電解質電池として実 用化されている。しかし、コバルト酸リチウムは資源的 に乏しくかつ高価なため、その代替物質としてリチウム 含有マンガン複合酸化物あるいはニッケル酸リチウムが 提案されている。これらの複合酸化物は、平均作動電圧 が4 V付近である、いわゆる4 V系リチウム二次電池用 の正極活物質である。一方、3 V以下の低電圧で作動す るICの開発が進んでいることや、電池の安全性の観点 から、今後3V系非水電解質二次電池の需要が増大する ものと推測される。しかしながら、3 V 系非水電解質二 次電池用正極活物質として一般に知られるのは、 LiM nO2やV2O5のみであり、それらの物質にしても、放 **電容量やサイクル寿命特性の面で、問題点を多く有して** いるために、メモリーバックアップ用など、非常に限ら れた用途でのみ使用されているのが現状である。一方、 オキシ水酸化ニッケルが3V系非水電解質二次電池用正 極活物質として利用できることが、最近報告されている (電気化学会第64回大会、講演番号3A06)。この 報告によると、オキシ水酸化ニッケルの理論放電容量が 約290mAh/gであるのに対して、95%以上の利 用率に相当する、285mAh/gもの高い初期放電容 量を示しており、ノートパソコン用電源など、高エネル ギー密度の電池を必要とする用途にも十分利用可能であ るといえる。しかし、このオキシ水酸化ニッケルは、サ イクル寿命特性が良好でないという欠点を有している。 このサイクル寿命性能の向上が、実用化のための大きな 問題点となっており、その解決策が待たれている。

[0003]

30

【発明が解決しようとする課題】前述したように、オキシ水酸化ニッケルは、3V系非水電解質二次電池用正極活物質の有力な候補として期待されており、初期放電容量は非常に高い水準にあるが、サイクル寿命特性が良好でないという欠点を有している。すなわち、オキシ水酸化ニッケルの実用化のために、そのサイクル寿命性能の向上が望まれている。また、LiMnO2やV2O5についても、サイクル寿命特性の改善は、性能向上に向けての大きな課題である。

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明になる非水電解質電池は、それ自身またはその共役酸の水溶液中における第1段目の酸解離定数(pKa)の値が8.0以上である化合物(a)を電解液中に含むことを特徴とするものである。

【0005】また、本発明になる非水電解質電池は、正極活物質として、オキシ水酸化ニッケル、オキシ水酸化ニッケルにニッケル以外の金属元素および/またはカルコゲンを一種以上添加した化合物、化学式AxMyO2(ただし、 $0 \le x \le 2$ 、 $0 < y \le 2$ 、Atli、NaまたはLi+Na、MtiNi、Co、Mn、Ti、Vからなる群から選らばれ金属)で表される化合物(b)ま

3

たは化合物(b)にその中に含まれていない金属元素および/またはカルコゲンを一種以上添加した化合物を用いたことを特徴とするものである。さらに、上記化合物(a)がエチルアミン等の化合物であることを特徴とするものである。

[0006]

【発明の実施の形態】本発明になる非水電解質電池は、 従来のオキシ水酸化ニッケルもしくはコバルト酸リチウ ム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウムなどの遷 移金属複合酸化物を正極活物質として用いて、電解液に おもにカーボネート系溶媒を用いるような非水電解質電 池ではなく、それ自身またはその共役酸の水溶液中にお ける第1段目の酸解離定数 (p K a) の値が8. 0以上 であるような化合物(a)含む電解液を使用することを 特徴とし、サイクル寿命特性の優れた非水電解質電池を 得ることができる。水溶液中における第1段目の酸解離 定数 (p K a) の値が 8. O以上であるような化合物 (a) としてはフェノール等、また、共役酸の水溶液中 における第1段目の酸解離定数(pKa)の値が8.0 以上であるような化合物(b)としてはエチルアミン等 が挙げられる。なお、ここで「電解質」とは、非水溶媒 に電離する性質のある溶質を溶解した溶液や、それを適 当なゲル中に保持したもの、または固体電解質など、電 池の正負極間にあってイオン伝導をつかさどる物質すべ てのことをいう。本発明においては、正極活物質として オキシ水酸化ニッケルまたはオキシ水酸化ニッケルにニ ッケル以外の金属元素および/またはカルコゲンを一種 以上添加した化合物を用いるのがよく、また、正極活物 質とし、化学式AxMyO2(ただし、O≦x≦2、O< y≤2、AはLi、NaまたはLi+Na、 MはN i、Co、Mn、Ti、Vからなる群から選ばれる金 属)で表される化合物(b) または化合物(b) にその 中に含まれていない金属元素および/またはカルコゲン を1種以上添加した化合物を用いても同様の効果が得ら れる。化合物(a)としては、エチルアミン、カテコー ル、oークレゾール、mークレゾール、pークレゾー ル、oークロロフェノール、mークロロフェノール、p ークロロフェノール、ジエチルアミン、シクロヘキシル アミン、ジメチルアミン、トリエチルアミン、トリメチ ルアミン、1ーナフトール、2ーナフトール、m-ニト ロフェノール、フェノール、1,4-ブタンジアミン、 ブチルアミン、oーフルオロフェノール、mーフルオロ フェノール、p-フルオロフェノール、1,3-プロパ ンジアミン、o-ブロモフェノール、1,6-ヘキサン ジアミン、ヘキシルアミン、ベンジルアミン、メチルア ミン、レソルシノール、アセチルアセトン、2-アミノ エタノール、システアミン、β-アラニンアミド、ウラ シル、エタンチオール、オイゲノール、グアニジン、サ リチルアルデヒド、ジエタノールアミン、4,7-ジチ アー1, 10-ジアザデカン、ジベンゾイルメタン、

2, 3-ジメチルカプトプロパノール、スペルミジン、 トリス (ヒドロキシメチル) メチルアミン、ピペリジ ン、ピロガロール、ベンゾイルアセトン、2 - メルカプ トエタノール、モルホリン、アンモニア、ジフェニルグ アニジン、テトラメチルグアニジン、トリエタノールア ミン、トリブチルアミンの中から少なくとも 1 種以上を 選択するのがよい。また、電解液溶媒としては、それ自 身またはその共役酸の水溶液中における第1段目の酸解 離定数 (pKa) の値が8. 0以上である化合物 (a) に、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、プ ロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチ ルカーボネート、 y ープチロラクトン、スルホラン、ジ メチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルム アミド、ジメチルアセトアミド、1,2-ジメトキシエ タン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラ ン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メ チルアセテート等の極性溶媒を1種以上混合した混合溶 媒を使用してもよい。さらに、電解液に含有させる塩と UTUL, LiPF6, LiBF4, LiAsF6, LiC 104、LiSCN、LiI、LiCF3SO3、LiC 1、LiBr、LiCF3CO2等のリチウム塩、もしく はこれらの混合物を用いてもよく、その濃度も溶媒と塩 の組み合わせにより、最適値とすればよい。また、電解 質として、リチウムイオン導電性固体高分子電解質膜を 使用することもできる。この場合、高分子中に含有させ る電解液と、固体高分子電解質膜の細孔中に含有させる 電解液との電解液溶媒や支持塩の濃度が異なっていても よい。負極材料としては、金属リチウム、例えばA1、 Si、Pb、Sn、Zn、Cd等とリチウムの合金、L iFe2O3等の遷移金属複合酸化物、WO2、MoO2等 の遷移金属酸化物、グラファイト、カーボン等の炭素質 材料、Lis(LiaN)等の窒化リチウム、またはこれ らの混合物を用いてもよい。

[0007]

30

40

【実施例】以下、本発明を好適な実施例を用いて説明するが、本発明の適用範囲はこれに限定されるものではない。

【0008】 [実施例1] 正極活物質としての粒子径5~50μのオキシ水酸化ニッケル86wt%、導電材としてアセチレンブラック5wt%、結着剤としてポリニフッ化ビニリデン9wt%(nーメチルー2ーピロリドン溶液に溶解した溶液として使用)とをドライルーム内で混合して、ペースト状にしてから集電体のニッケル網に塗布した後、100℃で乾燥して、大きさが15mm×15mmの正極板を製作した。

【0009】この正極板1枚に対して、対極に同じ大きさのリチウム金属板2枚を用いた。電解液には、1Mの過塩素酸リチウムを含むジエチルアミン、エチレンカーボネートおよびジエチルカーボネートをそれぞれ体積比で1:3:6の割合で混合した混合溶液50mlを用い

б

て、本発明による電池Aを製作した。

【0010】 [実施例2] 1 Mの過塩素酸リチウムを含むシクロヘキシルアミン、エチレンカーボネートおよびジエチルカーボネートをそれぞれ体積比で1:3:6の割合で混合した混合溶液を電解液として用いる以外は実施例1と全く同様にして、本発明による電池 B を製作した。

【0011】 [実施例3] 1 Mの過塩素酸リチウムを含 酸リチウむピペリジン、エチレンカーボネートおよびジエチルカ は従来のーボネートをそれぞれ体積比で1:3:6の割合で混合 10 作した。した混合溶液を電解液として用いる以外は実施例1と全 【002 く同様にして、本発明による電池Cを製作した。 酸リチウ

【0012】 [実施例4] 粒子径 $5\sim50\mu$ のニッケル酸リチウム(LiNiO2)を正極活物質として用いる以外は実施例1と全く同様にして、本発明による電池Dを製作した。

【0013】 [実施例5] 粒子径5~50μのコバルト酸リチウム(LiCoO2) を正極活物質として用いる以外は実施例1と全く同様にして、本発明による電池Eを製作した。

【0014】 [実施例6] 粒子径5~50μのスピネル相マンガン酸リチウム(LiMn2O4) を正極活物質として用いる以外は実施例1と全く同様にして、本発明による電池Fを製作した。

【0015】 [実施例7] 粒子径 $5\sim50\mu$ のマンガン (III) 酸リチウム (LiMnO2) を正極活物質として用いる以外は実施例1と全く同様にして、本発明による電池Gを製作した。

【0016】 [実施例8] 粒子径5~50μのチタン酸 リチウム(Li4TisO12)を正極活物質として用いる 30 以外は実施例1と全く同様にして、本発明による電池H を製作した。

【0017】 [実施例9] 粒子径5~50μの五酸化バナジウム(V2Os)を正極活物質として用いる以外は実施例1と全く同様にして、本発明による電池 I を製作した。

【0018】 [実施例10] 粒子径 $5\sim50\mu$ のニッケル酸ナトリウム ($NaNiO_2$) を正極活物質として用いる以外は実施例1と全く同様にして、、本発明による電池 1を製作した。

【0019】 [実施例11] 粒子径 $5\sim50\mu$ のニッケル (II) 酸リチウム (Li2NiO2) を正極活物質として用いる以外は実施例1と全く同様にして、、本発明による電池Kを製作した。

【0020】 [従来例1] 粒子径5~50μのオキシ水酸化ニッケルを正極活物質を用いて、1 Mの過塩素酸リチウムを含むエチレンカーボネートおよびジエチルカーボネートを体積比で1:1の割合で混合した混合溶液を

電解液として用いる以外は実施例1と全く同様にして、 従来例による電池Lを製作した。

【0021】 [従来例2] 粒子径 $5\sim50\mu$ のニッケル酸リチウム(LiNiO2)を正極活物質を用いる以外は従来例1と全く同様にして、従来例による電池Mを製作した。

【0022】 [従来例3] 粒子径 $5\sim50\mu$ のコバルト酸リチウム(LiCoO2)を正極活物質を用いる以外は従来例1と全く同様にして、従来例による電池Nを製作した。

【0023】 [従来例4] 粒子径 $5\sim50\mu$ のマンガン酸リチウム($LiMn_2O_4$)を正極活物質を用いる以外は従来例1と全く同様にして、従来例による電池Oを製作した。

【0024】 [従来例5] 粒子径5~50μのマンガン (III) 酸リチウム (LiMnO2) を正極活物質として用いる以外は従来例1と全く同様にして、従来例による電池Pを製作した。

【0025】 [従来例6] 粒子径5~50μのチタン酸 リチウム(Li4Ti5O12)を正極活物質として用いる 以外は従来例1と全く同様にして、従来例による電池Q を製作した。

【0026】 [従来例7] 粒子径5~50μの五酸化バナジウム(V2Os) を正極活物質として用いる以外は従来例1と全く同様にして、従来例による電池Rを製作した。

【0027】 [従来例8] 粒子径 $5\sim50\mu$ のニッケル酸ナトリウム (NaNiO2) を正極活物質を用いる以外は従来例1 と全く同様にして、従来例による電池Sを製作した。

【0028】 [従来例9] 粒子径 $5\sim50\mu$ のニッケル (II) 酸リチウム (Li_2NiO_2) を正極活物質を用いる以外は従来例1と全く同様にして、従来例による電池Tを製作した。

【0029】 [電池評価試験] 上記方法によって得られた各電池を25℃、0.5 m A / c m²の電流密度で定電流にて充放電をおこなった。ただし、充電終止電圧と放電終止電圧は、使用する正極活物質に応じて異なる値に設定した。同様にして、10サイクル充放電を繰り返40 した。

【0030】本発明による電池A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、Kならびに従来電池L、M、N、O、P、Q、R、SおよびTの1サイクル目および30サイクル経過後の放電容量ならびにその30サイクル経過後の容量保持率を示した表である。

[0031]

【表1】

7
/

電池番	-H.	充電終止	放電終止	1 サイクル目 放電容量	30 \$400目 放電容型	容量
FE (U) H	r +3		_			
	<u> </u>	V vs.Li/Li+	V vs.Li/Li+	mAh/g	mAh/g	96
本	Α	4.2	1.5	248	214	86
発	В	4.2	1.5	236	202	86
明	С	4.2	1.5	237	194	82
ŧε	D	4.2	3.0	193	187	97
な	E	4.2	3.0	147	141	96
る	F	4.2	3.0	110	102	93
奄	G	4.2	1.5	144	137	95
池	н	3.0	1.0	157	154	98
	I	4.0	2.0	148	138	93
	J	4.2	3.0	172	166	97
	K	4.2	1.5	231	222	96
従	L_	4.2	1.5	263	83	32
来	м	4.2	3.0	195	173	89
例	N	4.2	3.0	154	143	93
K	0	4.2	3.0	113	94	83
な	P	4.2	1.5	151	132	87
ర	Q	3.0	1.0	158	150	95
程	R	4.0	2.0	150	132	88
池	s	4.2	3.0	173	142	82
	Т	4.2	1.5	236	155	66

【0032】表1には、各活物質の1サイクル目および 3 0 サイクル経過後の放電容量値およびその初期放電容 量に対する容量保持率を示している。まず、正極活物質 としてオキシ水酸化ニッケルを用いた電池A、B、Cお よび」を比較する。初回の放電容量の値は、すべてにお いて大差がなかった。しかし、30サイクル経過後の放 電容量値および初期放電容量に対する容量保持率をみる と、その差は歴然としており、本発明になる電池A、B およびCの方が、従来例による電池1に比べて優れた寿 命特性を示している。オキシ水酸化ニッケル中のニッケ ルは本来3価であるが、酸性条件下では還元されて2価 のニッケルへと変化しやすい。ところが本発明になる電 池においては、電解液中に、それ自身もしくはその共役 酸の、水溶液中における第1段目のpKaの値が8.0 以上である化合物を添加したことによって、電解質がよ り塩基性となり、オキシ水酸化ニッケル中のニッケルが 3 価から 2 価へと変化してオキシ水酸化ニッケルが分解 するのを抑制し、オキシ水酸化ニッケルの安定性が向上 したものと考えられる。このような正極活物質の安定性 向上の効果は、オキシ水酸化ニッケルに対してだけ得ら れるものではない。一般に、非水電解質電池の正極活物

質に用いられるような遷移金属を含む複合酸化物は塩基 性酸化物であり酸に対して不安定であるため、本発明の 手法はそのような正極活物質に対しても、寿命特性の向 上に効果的であるといえる。表1をみると、正極活物質 としてニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム、スピ ネル相マンガン酸リチウム、マンガン(III)酸リチ ウム、スピネル相チタン酸リチウム、バナジン酸リチウ ム、ニッケル酸ナトリウム、ニッケル(II)酸リチウ ムを用いた場合においても、本発明による電池の方がそ れぞれサイクル寿命特性に優れていることが確認でき る。なお、それ自身もしくはその共役酸の、水溶液中に おける第1段目のpKaの値が8.0以上である化合物 (a) としてエチルアミン等を電解液中に含んだ電池に おいても、上記と同様の正極活物質の安定化の効果が得 られ、その結果として優れた充放電サイクル特性を示し た。さらには、ここに示した以外にも電解質支持塩に、 それ自身もしくはその共役酸の、水溶液中における第1 段目の p K a の値が 8. 0以上の化合物を用いても同様 の効果が得られる。

[0033]

【発明の効果】本発明になる構成の非水電解質電池にお

50

ける充放電サイクル寿命特性改善の効果は、それ自身もしくはその共役酸の、水溶液中における第1段目のpKaの値が8.0以上の化合物を電解質に含ませて、電解質を塩基性の条件にすることによって、各正極活物質の安定性が向上したためであると考えられる。本発明の構成とすることによって、各正極活物質中の元素の一部を他の金属元素やカルコゲンで置換した誘導体についても同様に、活物質の安定性の向上、ひいては電池のサイクル寿命特性の向上が実現できる。また、この発明による効果は、電解質が非水溶媒に電離する性質のある溶質を溶解した溶液である場合にとどまらず、それを適当なゲ

ル中に保持したもの、または固体電解質など、正極活物質と接触しうるすべての形態の電解質を用いた非水電解質電池について発現することは自明である。以上述べたように、本発明になる電池では、従来の課題であったオキシ水酸化ニッケルのサイクル寿命性能の向上を達成することができる。また、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウムなどの遷移金属複合酸化物についても、サイクル寿命特性の向上が実現できる。したがって、高容量かつ長寿命の高性能非水電解質電池を提供できる。それゆえに本発明の工業的価値は極めて大である。